



⑯ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 40 800 A 1**

⑮ Int. Cl.⁶:
C 03 C 17/36
C 03 C 17/245
C 03 C 17/09
C 23 C 28/00
C 23 C 30/00
F 16 L 59/00

⑯ Aktenzeichen: 196 40 800.8
⑯ Anmeldetag: 2. 10. 96
⑯ Offenlegungstag: 16. 4. 98

DE 196 40 800 A 1

⑰ Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE; arcon-Flachglasveredlungsgesellschaft mbH & Co Beschichtungstechnik KG, 91555 Feuchtwangen, DE

⑰ Erfinder:

Schneider, Siegfried, 01445 Radebeul, DE; Hartung, Ullrich, Dr., 01129 Dresden, DE; Kirchhoff, Volker, 01324 Dresden, DE; Söder, Bernhard, Dr., 91639 Wolframs-Eschenbach, DE; Meier, Andreas, 72793 Pfullingen, DE

⑯ Entgegenhaltungen:

| | |
|------|--------------|
| DE | 39 41 027 A1 |
| DE | 39 41 026 A1 |
| DE 3 | 8 86 47 4 T2 |
| EP | 03 03 109 A2 |
| WO | 93 20 256 A1 |

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Wärmedämmendes Schichtsystem für transparente Substrate

⑯ Die bekannten Schichtsysteme bestehen im wesentlichen aus einer Metalloxidschicht, Silberschicht als Reflexionsschicht, Blockerschicht und Metalloxidschicht. Es werden die verschiedensten Metalle oder deren Oxide verwendet. Nachteilig ist, daß derartige Schichtsysteme gegen äußere Einflüsse sehr empfindlich, unzureichend haftfest und ungenügend temperaturbelastbar sind. Erfindungsgemäß ist auf einer Grundschicht und darauf befindlicher Reflexionsschicht und darüber aufgebrachter Blockerschicht eine dielektrische Zwischenschicht aus dem Metall der Blockerschicht aufgebracht. Auf der Zwischenschicht befindet sich eine dielektrische Deckschicht aus einem anderen Metall als die Blockerschicht. Die dielektrische Zwischen- und Deckschicht kann eine Oxd-, Nitrid- oder Oxinitridschicht sein.

Das Anwendungsgebiet ist die Verglasung von Gebäuden und Fahrzeugen.

DE 196 40 800 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein wärmedämmendes Schichtsystem für transparente Substrate, vorzugsweise Glas, welches eine hohe Transmission im sichtbaren und eine hohe Reflexion im infraroten Wellenlängenbereich, d. h. eine hohe Selektivität besitzt. Verglasungen mit derartigen Schichtsystemen haben die Eigenschaft, daß sie einen möglichst großen Teil der solaren Energieinstrahlung in die damit verglasten Räume hindurch lassen und einen möglichst hohen Anteil der wesentlich niederenergetischen Raumtemperaturstrahlung reflektieren. Sie lassen nur den sichtbaren Anteil des Sonnenspektrums passieren und reflektieren fast vollständig alle Strahlung mit größerer Wellenlänge. Die einzelnen Schichten werden durch Vakuumbeschichtung, insbesondere Sputtern, aufgebracht.

Bekannt sind wärmedämmende Schichtsysteme mit der Schichtfolge Metallocid 1 (Me_1O) – Ag-Blocker – Metallocid 2 (Me_2O), wobei anstelle von Ag auch Au oder Cu verwendet wird. Die meist verwendeten Blockerschichten bestehen beispielsweise aus wenigen nm dicken Metallschichten, wie Al, CrNi, Ti oder Ta und schützen das Ag vor Oxidation beim reaktiven Aufbringen der Me_2O -Schicht, indem der zunächst metallisch abgeschiedene Blocker aufoxidiert wird. Die Me_1O -Schichten entspiegeln das Schichtsystem und bestimmen die Reflexionsfarbe. Typisch sind Oxide der Metalle Sn, Zn, Bi, Ti oder deren Gemische. Die Me_1O - und die Me_2O -Schichten können aus gleichen oder unterschiedlichen Materialien bestehen. Außerdem kann eine oder können beide dieser Me_1O -Schichten auch aus mehreren übereinanderliegenden, unterschiedlichen Me_1O -Schichten aufgebaut sein (DE 39 41 026 A1; DE 39 41 027 A1).

Derartige Schichtsysteme haben den Nachteil, daß sie gegen äußere Einflüsse empfindlich sind, und die Haftfestigkeit des Schichtsystems unzureichend ist.

Es ist auch bekannt, Schichtsysteme mit noch höherer Selektivität herzustellen, deren Schichtsystem aus zwei Ag-Schichten mit der Schichtfolge Me_1O – Ag-Blocker – Me_2O – Ag-Blocker – Me_3O bestehen (EP 0 632 849). Diese auf dem Flachglas aufgebrachten Schichtsysteme sind bis zum Herstellen des Scheibenverbundes relativ empfindlich gegen Schäden durch atmosphärische Einflüsse. Ein weiterer Nachteil ist es, daß sie nicht temperaturbelastbar sind.

Es ist weiterhin bekannt, temperaturbelastbare Schichtsysteme herzustellen, die ein Biegen und/oder Härteln zulassen. Bei diesen Schichtsystemen ist jeweils eine Blockerschicht ober- und unterhalb der Ag-Schicht angeordnet, um diese gegen Oxidation und Diffusion bei der Wärmebehandlung zu schützen (EP 0 303 109). Auch diese Schichtsysteme haben den Nachteil, daß sie relativ empfindlich gegen Schäden durch atmosphärische Einflüsse sind.

Um gleichzeitig einen guten Schutz gegen Schäden durch atmosphärische Einflüsse während der Lagerzeit bis zum Herstellen eines Scheibenverbundes zu erhalten, ist es bekannt, auf die Blockerschicht weitere Oxidschichten in der Reihenfolge von Oxiden eines Metall 2 – eines Metall 1 – eines Metall 2 aufzubringen (DE 38 86 474 T2). Jedoch besteht der Nachteil, daß infolge der geringen Schichtdicke der Metall-1-oxidschicht eine freie Einstellung der optischen Werte bei diesem Schichtsystem nicht möglich ist. Es sind nur geringe Variationen für die Einzelschichtdicken möglich, um die gewünschten Effekte zu erhalten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein wärmedämmendes Schichtsystem für transparente Substrate zu schaffen, das eine möglichst hohe Selektivität besitzt. Gleichzeitig soll dieses Schichtsystem eine möglichst stö-

rungsfreie Weiterverarbeitung bis zum Scheibenverbund ermöglichen, das heißt, daß es eine hohe Beständigkeit gegen Schäden durch atmosphärische Einflüsse haben soll. Das Schichtsystem soll unempfindlich sein gegen Handhabungsfehler, wie z. B. Abrieb. Die optischen Werte sollen frei einstellbar sein. Weiterhin soll das Schichtsystem temperaturbelastbar und die Herstellung des Schichtsystems soll ökonomisch in bekannten Anlagen zur Vakuumbeschichtung – insbesondere durch Aufstäuben – möglich sein.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe nach den Merkmalen des Patentanspruches 1 gelöst. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind in den Unteransprüche 2 bis 6 beschrieben.

Es wurde gefunden, daß bei gleicher Ag-Schichtdicke eine höhere IR-Reflexion erreicht wird, wenn auf die metallisch aufgestäubte Blockerschicht unmittelbar anschließend reaktiv mit einer Mindestdicke von 5 bis 20 nm eine erste Oxid- bzw. Nitridschicht aus dem gleichen Metall wie das der Blockerschicht und darauf eine weitere Oxid- bzw. Nitridschicht eines anderen Metalles wie das der Blockerschicht gestäubt wird. Die Schichtdicken dieser beiden dielektrischen Schichten können frei so gewählt werden, daß sowohl die Selektivität hoch ist als auch die Reflexionsfarben in weiten Grenzen optimiert werden können. Die beiden unterschiedlichen dielektrischen Schichten können auch ein- oder mehrfach wiederholt aufgebracht werden. Bei Verwendung von Ti als Blockerschicht und TiO_2 als erste Oxidschicht auf der Blockerschicht wird dieser Effekt besonders deutlich, denn überraschenderweise werden höhere Werte der Selektivität als allgemein üblich erreicht.

In diesem Zusammenhang wurde festgestellt, daß dabei gleichzeitig die Festigkeit des gesamten Schichtsystems gegenüber den bekannten Schichtsystemen um etwa den Faktor 2 verbessert und der Schutz gegen Schäden durch atmosphärische Einflüsse noch weiter erhöht wird.

Das Erfindungswesentliche ist das auf der Reflexionschicht aufgebrachte Teilschichtsystem aus der Blockerschicht, dielektrischer Zwischenschicht und dielektrischer Deckschicht. Die beiden letztgenannten Schichten können sowohl Oxid-, Nitrid- oder Oxinitridschichten sein. Die Aufgabe, die der Erfindung zugrunde liegt, wird aber nur gelöst, wenn das Metall für die dielektrische Zwischenschicht das Material der Blockerschicht ist, und das Metall für die dielektrische Deckschicht ein anderes Metall als das der Zwischenschicht ist.

Vorteilhaft ist es, wenn bei der Herstellung der ersten dielektrischen Schicht der Arbeitspunkt der reaktiven Zerstäubung derart eingestellt wird, daß leicht überstöchiometrische Schichten abgeschieden werden. Um eine gezielte Stöchiometrie einstellen zu können, kann die Regelung des Reaktivgasinlasses auf eine konstante Plasmaemission oder auf eine konstante Brennspannung erfolgen. Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn die Zwischen- und/oder Deckschicht mit Hilfe des reaktiven Mittelfrequenzspiterns hergestellt wird.

Bei Anordnung von Blockerschichten beiderseits der Ag-Schicht lassen sich derartig beschichtete Scheiben auch biegen oder härteln.

An zwei Ausführungsbeispielen wird die Erfindung näher beschrieben.

Es ist ein erfundungsgemäßes Schichtsystem auf eine Flachglasscheibe von 4 mm Dicke mit folgendem Schichtaufbau aufgebracht:

Glassubstrat

ZnO (35 nm) oxidische Grundschicht

Ag (15 nm) Reflexionsschicht

Ti (3 nm) Blockerschicht

TiO_2 (21 nm) oxidische Zwischenschicht

ZnO_2 (26 nm) oxidische Deckschicht

Die optische Ausmessung dieses Schichtsystems zeigte, daß gegenüber einem optisch optimierten Schichtsystem nach dem Stand der Technik, d. h. ohne die erfundungsgemäße TiO_2 -Zwischenschicht, die Reflexion im Infrarotbereich bei gleicher Schichtdicke der Reflexionsschicht aus Ag wesentlich höher ist. Die Andruckkraft der Prüfspitze im Abrasionstest bis zur ersten Beschädigung lag um den Faktor 2 höher.

Eine weitere Ausführungsform des Schichtsystems besteht darin, daß sich das Teilschichtsystem – wie im ersten Beispiel gezeigt – aus dielektrischer Zwischen- und Deckschicht auf der Blockerschicht noch einmal wiederholt. Das Schichtsystem ist dabei wie folgt aufgebaut:

Glassubstrat

ZnO (35 nm) oxidische Grundschicht

15

Ti (4 nm) Blocker

Ag (15 nm) Reflexionsschicht

Ti (5 nm) Blockerschicht

TiO_2 (12 nm) oxidische Zwischenschicht

SnO_2 (10 nm) oxidische Deckschicht

20

TiO_2 (8 nm) oxidische Zwischenschicht

SnO_2 (10 nm) oxidische Deckschicht

Nach der Beschichtung, wie im ersten Beispiel beschrieben, wurde das Glassubstrat mit dem darauf befindlichen Schichtsystem beim Erweichungspunkt des Glases gebogen und durch Anblasen mit kalter Luft gehärtet. Die optische Ausmessung zeigte, daß gegenüber einem optisch optimierten Schichtsystem nach dem Stand der Technik, d. h. ohne die erfundungsgemäße TiO_2 -Schicht, die Reflexion im Infrarotbereich bei gleicher Schichtdicke der Reflexionsschicht aus Ag wesentlich höher ist. Die Andruckkraft der Prüfspitze im Abrasionstest bis zur ersten Beschädigung lag um den Faktor 3 höher. Schäden durch atmosphärische Einflüsse während einer sechswöchigen freien Lagerung an Luft waren nicht zu erkennen. Demgegenüber zeigen die bekannten Schichtsysteme bereits nach vierwöchiger Lagerzeit erste Schäden.

Patentansprüche

40

1. Wärmedämmendes Schichtsystem für transparente Substrate, bestehend aus einer oder mehreren metallischen Reflexionsschichten, die auf einer auf dem Substrat aufgebrachten dielektrischen Grundschicht aufgebracht sind, einer auf der Reflexionsschicht oder auch zusätzlich unter ihr aufgebrachten metallischen Blockerschicht und einer über der auf der auf der Reflexionsschicht aufgebrachten Blockerschicht aufgebrachten Zwischenschicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die auf der auf der Reflexionsschicht aufgebrachten Blockerschicht aufgebrachte dielektrische Zwischenschicht mindestens 5 nm dick und ein Oxid, Nitrid oder Oxinitrid aus dem Metall der Blockerschicht ist, daß auf der dielektrischen Zwischenschicht eine dielektrische Deckschicht eines Oxis, Nitrids oder Oxinitrids eines anderen Metalls als das der Blockerschicht aufgebracht ist, und daß der Schichtverbund aus Zwischenschicht und Deckschicht mindestens einmal auf der Blockerschicht aufgebracht ist.

2. Wärmedämmendes Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall für die dielektrische Zwischenschicht Ti, Ta, Zr, Al oder Si oder ein Gemisch aus diesen Metallen ist.

3. Wärmedämmendes Schichtsystem nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall für die dielektrische Deckschicht Bi, Sn, Zn oder ein Gemisch aus diesen Metallen ist.

4. Wärmedämmendes Schichtsystem nach Anspruch 1

bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die dielektrische Zwischenschicht 5 bis 25 nm dick ist.

5. Wärmedämmendes Schichtsystem nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die dielektrische Deckschicht 5 bis 60 nm dick ist.

6. Wärmedämmendes Schichtsystem nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die dielektrische Zwischenschicht durch Regelung des Reaktivgases als eine leicht überstöchiometrische Schicht abgeschieden ist.

- Leerseite -